

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
30 janvier 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/007899 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**A61K 7/032**

Paris (FR). **AUGUSTE, Frédéric** [FR/FR]; 18, rue du Père  
Mazurié, F-94550 Chevilly-Larue (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/TR02/02540

(74) Mandataire : **KROMER, Christophe - D.I.P.I.**; L'Oreal,  
6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international : 16 juillet 2002 (16.07.2002)

(81) États désignés (*national*) : JP, US.

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0109501 16 juillet 2001 (16.07.2001) FR  
60/306,425 20 juillet 2001 (20.07.2001) US

**Publiée :**  
— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**L'OREAL** [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **TOURNIL-  
HAC, Florence** [FR/FR]; 55, rue de Charonne, F-75011

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*

(54) Title: MASCARA COMPRISING A DISPERSION OF PARTICLES

(54) Titre : MASCARA COMPRENANT UNE DISPERSION DE PARTICULES

(57) **Abstract:** The invention concerns a cosmetic composition for coating keratinous fibres comprising a dispersion of particles including a soft phase at least externally containing at least a soft polymer having a glass transition temperature not more than 60 °C and a rigid phase at least internally which consists of a functionalised crystalline or semicrystalline material having a first-order transition, by fusion or combustion, higher than 40 °C, the soft polymer being fixed at least partly by chemical grafting on the rigid phase. The invention also concerns a method for coating keratinous fibres comprising applying the composition on the keratinous fibres. The composition results rapidly in a make-up exhibiting good properties for shaping curved eyelashes.

(57) **Abrégé :** L'invention a pour objet une composition cosmétique de revêtement des fibres kératini-ques comprenant une dispersion de particules comprenant une phase souple au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C et une phase rigide au moins en partie interne qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé présentant une transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 40°C, le polymère souple étant fixé au moins partiellement par greffage chimique sur la phase rigide. L'invention concerne aussi un procédé de revêtement des fibres kératini-ques comprenant l'application de la composition sur les fibres kératini-ques. La composition conduit rapidement à un maquillage présentant de bonnes propriétés de recourbement des cils.



WO 03/007899 A1

### Mascara comprenant une dispersion de particules

La présente invention concerne une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant au moins une dispersion de particules multiphasées. L'invention se rapporte également à l'utilisation de cette composition pour le maquillage des fibres kératiniques, ainsi qu'à un procédé de maquillage de ces dernières. La composition et le procédé de maquillage selon l'invention sont plus particulièrement destinés aux fibres kératiniques sensiblement longitudinales d'êtres humains telles que les cils, les sourcils et les cheveux, y compris les faux-cils et les postiches. La composition peut être une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition à appliquer sur un maquillage, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement cosmétique des fibres kératiniques. Plus spécialement, l'invention porte sur un mascara.

Les compositions de revêtement des cils, appelées mascara, comprennent généralement, de façon connue, au moins une cire et au moins un polymère filmogène pour déposer un film de maquillage sur les cils et gainer ces derniers, comme le décrit par exemple le document WO-A-95/15741. Les utilisatrices attendent pour ces produits de bonnes propriétés cosmétiques telles que l'adhérence sur les cils, un allongement ou un recourbement des cils, ou bien encore une bonne tenue du mascara dans le temps, notamment une bonne résistance aux frottements par exemple des doigts ou des tissus (mouchoirs, serviettes). Toutefois, les compositions de mascara ne permettent pas toujours d'obtenir un bon recourbement des cils.

Le but de la présente invention est de disposer d'une composition de maquillage des fibres kératiniques, et notamment des fibres tels que les cils, s'appliquant facilement et conférant un bon recourbement des fibres kératiniques.

Il a été découvert qu'une telle composition pouvait être obtenue en utilisant au moins une dispersion de particules comprenant une phase souple au moins en partie externe à base de polymère souple, et une phase rigide au moins en partie interne qui est un matériau fonctionnalisé, cristallin ou semi-cristallin.

La composition selon l'invention s'applique facilement et s'accroche bien sur les fibres kératiniques tels que les cils. On constate le recourbement des cils est obtenu rapidement

et facilement après application sur les cils. Le maquillage est confortable pour l'utilisatrice. Le maquillage s'élimine facilement avec les démaquillants classiques.

10 Plus précisément, l'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant une dispersion de particules multiphasées, dans un milieu cosmétiquement acceptable, les particules multiphasées comprenant au moins une phase souple au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple ayant au moins une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C et au moins une phase rigide au moins en partie interne qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionna-

10 lisé présentant une transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 40°C, le polymère souple étant fixé au moins partiellement par greffage chimique sur ladite phase rigide.

L'invention a aussi pour objet un procédé de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour recourber les cils.

20

L'invention a encore pour objet l'utilisation, dans une composition de mascara, d'une dispersion de particules multiphasées comprenant au moins une phase souple au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple ayant au moins une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C et au moins une phase rigide au moins en partie interne qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé présentant une transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 40°C, le polymère souple étant fixé au moins partiellement par greffage chimique sur ladite phase rigide, les particules multiphasées étant dispersées dans un milieu cosmétiquement acceptable, pour recourber les cils.

30

La température de transition vitreuse correspond à la température à laquelle le matériau amorphe passe d'un état de solide vitreux à un état caoutchouteux. Cette température peut être mesurée par analyse thermique différentielle (dite méthode DTA, pour « Differential Thermal Analysis ») et la Calorimétrie différentielle (dite méthode DSC, pour « Differential Scanning Calorimetry »). En particulier, la température de transition vitreuse peut être mesurée par calorimétrie différentielle (DSC) selon la norme ASTM D3418-97.

On entend par milieu cosmétiquement acceptable, un milieu compatible avec les matières kératiniques comme la peau d'êtres humains.

Les particules selon l'invention, appelées aussi particules multiphasées (ou composites), sont des particules comprenant au moins une phase souple et au moins une phase rigide.

10 Le polymère souple des particules en dispersion a au moins une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C, notamment allant de - 120 °C à 60 °C, de préférence inférieure ou égale à 45°C, notamment allant de - 120 °C à 45 °C, et préférentiellement inférieure ou égale à 30 °C, notamment allant de - 120 °C à 30 °C.

Le polymère souple peut être choisi parmi les polymères séquencés et/ou statistiques. Par « polymères séquencés et/ou statistiques », on entend des polymères dont la répartition des monomères sur la chaîne principale ou les chaînons pendants est séquencée (blocs) et/ou statistique.

20 Le polymère souple peut être choisi parmi les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères silicônés. Le polymère souple peut être choisi parmi les polyacryliques, les polyméthacryliques, les polyamides, les polyuréthanes, les polyoléfines notamment les polyisoprènes, polybutadiènes, polyisobutylènes (PIB), les polyester, les polyvinyléthers, les polyvinylthioéthers, les polyoxydes, les polysiloxanes et notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et leurs associations. Par associations, on entend les copolymères pouvant être formés à partir des monomères conduisant à la formation desdits polymères.

De préférence, le polymère souple peut être choisi parmi les poly(méth)acryliques, les polyuréthanes, les polyoléfines, les polysiloxanes.

30

La phase rigide des particules multiphasées est formée d'un matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé présentant une transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 40 °C, notamment supérieure à 40 °C et inférieur ou égal à 2500 °C, de préférence supérieure ou égal à 60 °C, notamment allant de 60 °C à 2500 °C, et préférentiellement supérieure ou égal à 80 °C, notamment allant de 80 °C à 2500 °C.

Par "matériau semi-cristallin", on entend au sens de l'invention, un matériau, notamment un polymère, comportant une partie cristallisable et une partie amorphe présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide).

Par "matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé", on entend un matériau ayant des parties cristallines comportant des groupements réactifs (ou fonctions réactives) aptes à former une liaison covalente avec le polymère souple de la phase souple des particules.

10 Comme exemple de groupements réactifs (fonctions réactives), on peut citer les groupements -COOH (fonction acide), -OH, -SH, amines (par exemple -NH<sub>2</sub>) (fonction basique), ou bien encore les doubles liaisons éthyléniques (doubles liaisons réactives).

La température de fusion ou de combustion du matériau cristallin ou semi-cristallin correspond au pic endothermique mesuré par analyse thermique différentielle (dite méthode DTA, pour « Differential Thermal Analysis ») ou par en calorimétrie différentielle (dite méthode DSC, pour « Differential Scanning Calorimetry »). La température de fusion ou de combustion peut être notamment mesurée par calorimétrie différentielle (DSC) selon la norme ASTM E794-98.

20

Le matériau cristallin ou semi-cristallin de la phase rigide peut être un matériau organique ou un matériau minéral.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, ledit matériau cristallin ou semi-cristallin peut être une cire. Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 45°C et mieux supérieure à 55°C pouvant aller jusqu'à 200°C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope.

30

La cire est de préférence choisie parmi les cires possédant au moins un groupement libre tels que des groupements -COOH, -OH, une double liaison éthylénique (présente notamment dans des chaînes hydrocarbonées insaturées). Ces groupements réactifs peuvent être présents à l'état naturel dans la cire, ou bien encore la cire peut être modifiée pour introduire de tels groupements sur la cire.

La cire peut être choisie parmi les cires généralement utilisées dans le domaine de la cosmétique; On peut citer par exemple les cires d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de lignite, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, mais aussi les cires d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters d'acides gras insaturés et les glycérides concrets à 40°C.

10 Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le matériau cristallin ou semi-cristallin peut être un polymère cristallin ou un polymère semi-cristallin. Par exemple, ledit matériau est choisi parmi des polyoléfines comme le polyéthylène, les polyvinyls, les polyvinylidènes comme le polychlorure de vinylidène ou le polytétrafluoroéthylène, les polyacryliques, les polyméthacryliques, les alcools polyvinyliques, les polyamides comme la poly-β-alanine, les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyoxydes, les polysulfides, les polysulfones, et leurs associations.

20 Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé peut être un composé minéral possédant des groupements réactifs tels que des groupements -OH ou bien traité en surface par un agent de surface possédant des groupements réactifs tels que des groupements -OH ou -NH<sub>2</sub>. Par exemple, ledit matériau cristallin ou semi-cristallin est choisi parmi la silice, le dioxyde de titane, l'alumine, le talc, le mica, le kaolin, le nitrure de bore, les carbonates, l'hydroxyapatite, et leurs mélanges.

De préférence, lorsque le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé est un matériau organique (cire, polymère semi-cristallin), ledit matériau a une dureté supérieure à 6,5 MPa, et de préférence supérieure à 6,5 MPa et inférieure ou égale à 20 MPa.

30 La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans le matériau cristallin ou semi-cristallin organique à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, ledit matériau organique est fondu à une température égale au point de fusion du matériau organique + 20 °C. Le matériau cristallin ou semi-cristallin organique fondu est coulé dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. Le matériau organique est recristallisé à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis ledit matériau est conservé pen-

dant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec ledit matériau organique.

Avantageusement, lorsque le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé est un matériau minéral, il a une dureté VICKERS supérieure ou égal à 10, notamment allant de 10 à 7500.

- 10 La dureté VICKERS (HV) est déterminée en appliquant sur le matériau un pénétromètre en forme de pyramide à base carrée, à l'aide d'une charge P. On mesure ensuite la dimension moyenne d'une diagonale de l'empreinte carrée obtenue avec le pénétromètre. La dureté VICKERS (HV) est alors calculée par la relation :

$$HV = \frac{1854,4 \times P}{d^2}$$

d = diagonale moyenne en  $\mu\text{m}$   
P = charge appliquée en g

- 20 La mesure de la dureté VICKERS peut être effectuée à l'aide du microduromètre M.400 g 2 de la société LECO.

Ledit greffage chimique permet, par la formation de liaisons covalentes, de lier la phase rigide et la phase souple des particules multiphasées de manière stable. Le greffage chimique est donc formé par liaison covalente de la phase rigide et de la phase souple des particules.

- 30 Le greffage chimique peut se faire par réaction des groupements réactifs du matériau cristallin ou semi-cristallin de la phase rigide avec au moins un monomère du polymère souple, selon la compatibilité du groupement réactif avec le type de polymérisation permettant l'obtention du polymère souple.

Ainsi, lorsque le polymère souple est un polycondensat, les groupements réactifs du matériau cristallin ou semi-cristallin compatibles avec la polymérisation par polycondensation sont par exemple les groupements -OH, -SH, -COOH, -NH<sub>2</sub>.

Lorsque le polymère souple est un polymère radicalaire, les groupements réactifs du matériau cristallin ou semi-cristallin compatibles avec la polymérisation radicalaire sont par exemple les groupements comportant une insaturation éthylénique (double liaison éthylénique), ou bien encore les groupes -OH sous forme de groupe radicalaire -OH°.

- Si le matériau cristallin ou semi-cristallin ne comporte pas de groupements réactifs compatibles avec le type de polymérisation permettant l'obtention du polymère souple, il est alors possible d'employer un monomère greffant permettant de greffer un groupement réactif compatible. Le monomère greffant peut être choisi parmi l'acide (méth)acrylique, le
- 10 (méth)acrylate de glycidyle, la vinyl amine, l'allyl amine.

Par exemple, la réaction d'acide (méth)acrylique sur un groupement -OH libre permet de fixer une insaturation éthylénique sur le matériau cristallin ou semi-cristallin par la formation d'une liaison ester. Comme autre exemple de monomère greffant, on peut citer le (méth)acrylate de glycidyle qui réagit avec un groupe -COOH libre et fixe ainsi une insaturation éthylénique sur le matériau cristallin ou semi-cristallin par la formation d'une liaison ester, ou bien encore la vinyl amine, l'allyl amine qui réagissent avec un groupe -COOH et fixe ainsi une insaturation éthylénique sur le matériau cristallin ou semi-cristallin par la formation d'une liaison amide.

- 20 Dans un mode de réalisation de l'invention, les particules à phases rigide et souple sont filmogènes, et peuvent avoir une température minimale de filmification (TMF) (appelée en terme anglo-saxon « minimum film-forming temperature » ou MFFT), inférieure ou égale à environ 30°C (notamment allant de - 120 °C à 30 °C), de préférence inférieure ou égale à environ 25°C (notamment allant de - 120 °C à 25 °C) ; les particules à phases rigide et souple peuvent ainsi former un film à la température d'environ 30°C.

- Les particules à phases rigide et souple ont généralement une taille allant de 1 nm à 10 µm, de préférence allant de 10 nm à 1 µm. La taille des particules peut être mesurée par exemple avec un appareil de type Brookhaven BI-90 par la technique de diffusion de
- 30 la lumière, ou avec un granulomètre de type Malvern mastersizer 2000, ou bien encore par microscopie électronique.

La phase souple peut être présente dans les particules multiphasées en une teneur d'au moins 10 % en volume, par rapport au volume total de la particule, notamment allant de 10 % à 90 % en volume, et de préférence d'au moins 25 % en volume, notamment allant de 25 % à 90 % en volume.



Dans tous les cas, la phase rigide et la phase souple sont incompatibles, c'est-à-dire qu'elles peuvent être distinguées en utilisant les techniques bien connues de l'homme du métier, telle que par exemple la microscopie électronique ou la mesure de plusieurs transitions vitreuses des particules par calorimétrie différentielle. Les particules multiphasées sont donc des particules non homogènes.

10 La morphologie des phases au sein des particules dispersées peut être, par exemple, de type cœur-écorce, avec des parties d'écorce entourant complètement le cœur, mais aussi cœur-écorce avec une multiplicité de cœurs, ou un réseau interpénétrant de phases. Dans les particules multiphasées, la phase rigide est au moins en partie, de préférence en majeure partie, interne, et la phase souple est au moins en partie, de préférence en majeure partie, externe.

20 Lorsque le matériau cristallin ou semi-cristallin est un polymère, les particules multiphasées peuvent être préparées par des séries de polymérisation consécutives, avec différents types de monomères. Les particules d'une première famille de monomères sont généralement préparées en une étape séparée, ou formées in situ par polymérisation. Ensuite ou en même temps, au moins une autre famille d'autres monomères sont polymérisés au cours d'au moins une étape supplémentaire de polymérisation. Les particules ainsi formées ont au moins une structure au moins en partie interne, ou en noyau, et au moins une structure au moins en partie externe, ou en écorce. La formation d'une structure hétérogène « multicouches » est ainsi possible. Une grande variété de morphologies peut en découler, du type cœur-écorce, mais aussi par exemple avec des inclusions fragmentées de la phase rigide dans la phase souple. Selon l'invention, il est essentiel que la structure en phase souple au moins en partie externe soit plus souple que la structure en phase rigide au moins en partie interne.

30 Lorsque le matériau cristallin ou semi-cristallin est une cire ou un matériau minéral, les particules multiphasées peuvent être préparées par dispersion (par exemple aux ultrasons) de la cire ou du matériau minéral dans les monomères de la phase souple qui sont ensuite polymérisés. La préparation de telles particules est notamment décrites dans les documents suivants : "Synthesis and characterization of novel film-forming vinyl polymer/silica colloidal nanocomposites", J. I. Amalvy, Langmuir, vol 17, n°16, 2001 ; "Surface initiated anionic polymerization on silica and silica surfaces", Zhou Q., Polymer preprints, San Francisco 2000, American Chemical Society Meeting ; EP 1016684.

Les particules multiphasées présentent dans la composition selon l'invention sont en dispersion dans un milieu physiologiquement acceptable.

Selon un première mode de réalisation de l'invention, les particules multiphasées peuvent être dispersées dans un milieu aqueux, notamment un milieu hydrophile. Le milieu aqueux peut être constitué majoritairement d'eau, et de préférence pratiquement totalement d'eau. Ces particules dispersées forment ainsi une dispersion aqueuse de polymère, connue généralement sous le nom de latex ou pseudo-latex. Par « latex », on entend une dispersion aqueuse de particules de polymères telle que l'on peut l'obtenir par polymérisation en émulsion d'au moins un monomère.

La dispersion de particules multiphasées est généralement préparée par au moins une polymérisation en émulsion, en phase continue essentiellement aqueuse, à partir d'initiateurs de réaction, tels que des initiateurs photochimiques ou thermiques pour une polymérisation radicalaire, éventuellement en présence d'additifs tels que des stabilisants, des agents de transfert de chaîne, et/ou des catalyseurs.

Le milieu aqueux de la composition peut comprendre ou être constitué essentiellement d'eau, et éventuellement d'un solvant miscible à l'eau (mélange apte à former à 25 °C un mélange homogène et transparent à l'oeil) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, et leurs mélanges.

L'eau, et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau, peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 95 %, de préférence de 5 % à 80 %, et mieux de 10 % à 60 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, les particules multiphasées peuvent être dispersées dans un milieu lipophile, c'est-à-dire un milieu non aqueux, notamment un milieu non aqueux liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique.

Dans ce cas, les particules ont généralement été préparées par au moins une polymérisation en solution, en milieu solvant ou organique, à partir d'initiateurs de réaction, tels

que des initiateurs thermiques à radical libre, pour une polymérisation essentiellement radicalaire. La phase solvant choisie doit permettre de solubiliser les monomères mais ne doit plus être solvant du polymère final, qui se retrouve en dispersion. Les composés généralement présents pour une telle préparation peuvent être des stabilisants, des agents de transfert de chaîne, et/ou des catalyseurs.

La composition, et notamment le milieu lipophile peut comprendre au moins une huile ou un solvant organique volatile. Un tel composant s'évapore au cours du séchage de la composition selon l'invention.

10

Par "huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de  $10^{-2}$  à 300 mm de Hg (1,33 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (30 Pa). Par "huile non volatile", on entend une huile ayant notamment une pression de vapeur inférieure à  $10^{-2}$  mm de Hg (1,33 Pa).

Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluo-rées, ou leurs mélanges.

20

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  comme les isoalcanes en  $C_8$ - $C_{16}$  d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Iso-pars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

30

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité  $\leq 8$  centistokes ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces

silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

On peut également utiliser des solvants volatils fluorés tels que 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-décafluoropentane ou le perfluorométhylcyclopentane.

10

L'huile ou le solvant organique volatile peut être présent(e) dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 65 % en poids.

La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

20

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de  $C_4$  à  $C_{24}$ , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amanche douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,

30

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;  
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane ;  
- les esters de synthèse comme les huiles de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à

40 atomes de carbone à condition que  $R_5 + R_6$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de diisostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;
  - les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ;
  - le dicapryl carbonate vendu sous la dénomination CETYOL CC par la société COGNIS ;
- et leurs mélanges.

- Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ; et leurs mélanges.

Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

- Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 0,1 % à 20 % en poids.

Les particules à phases rigide et souple peuvent être présentes dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 70 % en poids de matières sèches de particules, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 55 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 40 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre des particules solides additionnelles, différentes des particules multiphasées décrites précédemment. La présence des particules solides additionnelles permet avantageusement d'augmenter le recourbement des cils conféré par la composition selon l'invention.

On entend par particules solides des particules qui sont à l'état solide à 25 °C.

Les particules solides additionnelles sont choisies parmi :

- 10 - des premières particules additionnelles comprenant un matériau, appelé premier matériau, cristallin ou semi-cristallin solide à 25 °C présentant une température de transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 100 °C ;
- des deuxièmes particules solides additionnelles comprenant un matériau amorphe ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60 °C ;
- des troisièmes particules solides additionnelles comprenant une cire ayant une dureté allant de 6,5 MPa à 20 MPa.

- 20 Les particules solides additionnelles peuvent comprendre des particules solides, appelées premières particules additionnelles, comprenant (en particulier formées de) un matériau, appelé premier matériau, cristallin ou semi-cristallin solide à 25 °C présentant une température de transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 100 °C, de préférence supérieure à 120 °C, et mieux supérieure à 150 °C.

La température de fusion ou de combustion du premier matériau peut être mesurée selon la norme ASTM E794-98.

Par "matériau semi-cristallin", on entend au sens de l'invention, un matériau, notamment un polymère, comportant une partie cristallisable et une partie amorphe présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide).

30

Avantageusement, le premier matériau cristallin ou semi-cristallin des premières particules solides additionnelles présente une dureté Vickers supérieure ou égale à 10, notamment allant de 10 à 7500, de préférence supérieure ou égale à 200, notamment allant de 200 à 7500, et mieux supérieure ou égale à 400, notamment allant de 400 à 7500. La dureté Vicker est déterminée selon la méthode décrite précédemment.

Le premier matériau cristallin ou semi-cristallin desdites premières particules solides additionnelles peut être un matériau minéral qui peut être choisi parmi la silice, le verre, le diamant, le cuivre, le nitrure de bore, les céramiques, les oxydes métalliques, notamment les oxydes de fer comme l'oxyde de fer noir, l'oxyde de fer rouge, l'oxyde de fer jaune, les oxydes de titane, l'alumine, et leurs mélanges.

Lesdites premières particules solides additionnelles peuvent être des particules pleines, ou bien encore des particules creuses. Par exemple, on peut utiliser la silice creuse vendue sous la dénomination « SUNSIL-130 » par la société SUNJIN CHEMICAL.

10

Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, lesdites premières particules solides additionnelles sont formées essentiellement dudit premier matériau cristallin ou semi-cristallin défini précédemment.

Selon un deuxième mode de réalisation de la composition selon l'invention, lesdites premières particules solides additionnelles comprennent, voire sont formées essentiellement de, au moins deux premiers matériaux cristallins ou semi-cristallins différents. C'est par exemple le cas des micas recouverts d'oxyde de titane ou d'oxyde de fer.

20

Selon un troisième mode de réalisation de la composition selon l'invention, lesdites premières particules solides additionnelles comprennent au moins ledit premier matériau cristallin ou semi-cristallin, et au moins un matériau additionnel, différent dudit premier matériau, ledit premier matériau formant la surface desdites premières particules. Pour ces particules solides, ledit premier matériau ayant les caractéristiques décrites précédemment se trouve à la surface desdites premières particules, ces dernières comprenant un matériau additionnel recouvert par le premier matériau.

Avantageusement, lesdites premières particules solides additionnelles peuvent avoir une taille moyenne allant de 5 nm à 50 µm, et de préférence de 20 nm à 50 µm.

30

Les particules solides additionnelles peuvent comprendre des particules solides, appelées deuxièmes particules solides additionnelles, comprenant un matériau amorphe, en particulier un polymère, ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60 °C (notamment allant de 60 °C à 800 °C), avantageusement supérieure ou égale à 80 °C (notamment allant de 80 °C à 700 °C), et de préférence supérieure ou égale à 100 °C

(notamment allant de 100 °C à 500 °C). La température de transition vitreuse peut être mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418-97.

Comme matériau amorphe, on peut utiliser les polymères non filmogènes ayant une température de transition vitreuse telle que décrite précédemment. On entend par « polymère non filmogène » un polymère qui n'est pas apte à former à lui seul un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques, à une température inférieure à 40 °C.

- 10 Comme polymère amorphe ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60°C, on peut utiliser des polymères radicalaires ou les polycondensats ayant cette température de transition vitreuse définie.

Comme polymère radicalaire, on peut citer :

- les homo ou copolymères d'éthylène, notamment de cycloéthylène, de naphtyléthylène ;
- les homo ou copolymères de propylène, notamment d'hexafluoropropylène ;
- les homo ou copolymères acryliques, notamment les polymères d'acide acrylique, d'acrylate de diméthyl-adamanthyl, de chloroacrylate ;
- 20 - les homo ou copolymères d'acrylamide ;
- les homo ou copolymères de (méth)acrylonitrile ;
- les homo ou copolymères d'acétylstyrène, de carboxystyrène, de chlorométhylstyrène ;

Comme polycondensats, on peut citer les polycarbonates, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides comme le nylon-3, les polysulfones, les polysulfonamides, les carbohydrates comme l'amylose triacétate.

- 30 Les deuxièmes particules solides additionnelles peuvent avoir une taille moyenne allant de 10 nm à 50 µm, et de préférence allant de 20 nm à 1 µm.

Comme deuxièmes particules additionnelles, on peut utiliser les dispersions aqueuses de polymère non filmogène vendues sous les dénominations « JONCRYL® SCX 8082 » , « JONCRYL® 90 » par la société JOHNSON POLYMER, « NEOCRYL® XK 52 » par la société AVECIA RESINS, « RHODOPAS® 5051 » par la société RHODIA CHIMIE.



Les particules solides additionnelles peuvent comprendre des particules solides, appelées troisièmes particules solides additionnelles, comprenant (en particulier formé de) une cire, appelée cire dure, ayant une dureté allant de 6,5 MPa à 20 MPa, et de préférence allant de 9,5 MPa à 15 MPa. Avantageusement, la cire peut avoir une dureté supérieure à 10 MPa, notamment allant de 10 à 20 MPa, et mieux allant de 10 à 12 MPa.

10 La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

20 Comme cire répondant aux critères définis précédemment, on peut utiliser la cire de Candellila, la cire de jojoba hydrogénée, la cire de sumac, la cérésine, le stéarate d'octacosanyle, le stéarate de tétracontanyle, la cire de Shellac, le fumarate de béhényle, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination « HEST 2T-4S » par la société HETERENE, le tétrastéabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE, les ozokérites comme celle vendue sous la dénomination « OZOKERITE WAX SP 1020 P » par la société STRAHL & PITSCH

30 On peut également utiliser la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination « PHYTOWAX Olive 18 L 57 » ou bien encore les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendus sous la dénomination « PHYTOWAX ricin 16L64 et 22L73 », par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A- 2792190

Avantageusement, la cire dure est choisie parmi la cire d'olive obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination PHYTOWAX Olive 18 L 57 de la société SOPHIM et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane).

La composition selon l'invention peut comprendre en outre des particules auxiliaires, différentes de la phase rigide des particules multiphasées et des particules solides additionnelles décrites précédemment. Ces particules auxiliaires ne sont pas apte à coalescer à une température inférieure à 40 °C et correspondent aux particules solides à 25 °C de tout matériau, différent de la phase rigide des particules multiphasées et des particules additionnelles décrites précédemment, restant sous forme de particules individualisées, ou éventuellement collées mais qui conservent dans ce cas leur état de particule individuelle (ces particules collées ne sont pas coalescées à une température inférieure à 40 °C).

Tous les composants présents dans la composition selon l'invention se trouvant à l'état de particules solides qui ne coalescent pas à une température inférieure à 40 °C à eux seuls ou en présence de tous les ingrédients de la composition, sont considérées comme étant soit des particules multiphasées, soit des particules solides additionnelles ou soit des particules solides auxiliaires selon les définitions décrites précédemment.

Ainsi, par exemple, les deuxièmes particules additionnelles peuvent être un matériau choisi parmi les cires, les charges, les polymères, tel que ceux décrits ci-après, ou bien encore des particules d'élastomères.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend une fraction volatile et une fraction non volatile.

On entend par fraction non volatile de la composition l'ensemble des constituants présents dans la composition qui ne sont pas volatiles. On entend par composé volatil un composé qui, pris isolément, a une pression de vapeur non nulle, à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique, allant en particulier de  $10^{-2}$  à 300 mm de Hg (1,33 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (40 Pa).

La fraction non volatile de la composition correspond en fait au mélange des constituants restant sur les cils après l'application sur les cils et le séchage complet du mascara. La fraction non volatile comprend notamment des particules solides choisies parmi les particules multiphasées, les particules solides additionnelles et les particules solides auxiliaires décrites précédemment.

De préférence, le mascara comprend des particules solides choisies parmi les particules multiphasées, les particules solides additionnelles et les particules solides auxiliaires décrites précédemment en une teneur telle que la fraction volumique desdites particules solides est supérieure ou égale à 50 % (notamment va de 50 % à 99 %), et de préférence supérieure ou égale à 60 % (notamment va de 60 % à 99 %), et de façon plus préférée est supérieur ou égale à 70% (notamment va de 70 à 95%), du volume total de la fraction non volatile de la composition.

10 On entend par « fraction volumique des particules solides », le pourcentage du volume total de toutes les particules solides présentes dans la composition, par rapport au volume total de tous les composés de la fraction non volatile de la composition.

La fraction volumique (FV) de particules solides présente dans la fraction non volatile de la composition est égale au volume total du volume total V desdites particules divisé par le volume total V' de la fraction non volatile de la composition, exprimé en pourcentage.

Le volume V de particules solides est égal à la masse m desdites particules solides dans la composition divisé par la masse volumique MV des particules. La masse volumique est calculée selon la méthode décrite ci-après.

20

Fraction volumique :  $FV = 100 \times V / V'$  et  $V = m / MV$

Le volume total V' de la fraction non volatile de la composition est calculé en additionnant le volume de chaque constituant non volatil présent dans la composition.

30 De préférence, les phases rigides des particules multiphasées et les premières particules additionnelles décrites précédemment sont présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des phases rigides des particules multiphasées et des premières particules additionnelles est comprise entre 10 % et 90 % du volume total de la fraction de particules solides. Ces dernières particules solides étant choisies parmi les particules multiphasées, les particules solides additionnelles et les particules solides auxiliaires décrites précédemment.

Avantageusement, la composition comprend une fraction volatile et une fraction non volatile comprenant les particules multiphasées telles que décrites précédemment, et les phases rigides des particules multiphasées décrites précédemment peuvent être présen-

tes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des phases rigide des particules multiphasées peut être comprise entre 0,55 % et 99 % du volume total de la fraction non volatile de la composition, de préférence comprise entre 1 % et 95 %, et de façon encore plus préférée comprise entre 10 % et 70 %.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une cire, dite cire additionnelle, différente de la cire dure des troisièmes particules solides additionnelle décrites précédemment. La cire additionnelle a notamment une dureté inférieure à 6,5 MPa.

- 10 Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 105 Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30 °C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 200 °C, notamment jusqu'à 120 °C. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société
- 20 METLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

- Les cires, au sens de l'invention, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique. On peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire d'Ouricury, la cire de canne à sucre, la cire du Japon; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C et mieux à plus de 55°C. On peut aussi citer les cires obtenues par
- 30 hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée. On peut encore citer les cires de silicone ou les cires fluorées.

La cire additionnelle présente dans la composition peut être dispersée sous forme de particules dans un milieu aqueux. Ces particules peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 10 µm, et de préférence de 50 nm à 3,5 µm.

En particulier, la cire additionnelle peut être présente sous forme d'émulsion cires-dans-eau, les cires pouvant être sous forme de particules de taille moyenne allant de 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ , et de préférence de 1  $\mu\text{m}$  à 3,5  $\mu\text{m}$ .

Dans un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, la cire additionnelle peut être présente sous forme de microdispersion de cire, la cire additionnelle étant sous forme de particules dont la taille moyenne est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , et va notamment de 50 nm à 500 nm. Des microdispersions de cires sont décrites dans les documents  
10 EP-A-557196, EP-A-1048282.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère filmogène additionnel, en plus du polymère de la phase souple des particules multiphasées décrites précédemment.

Le polymère filmogène additionnel peut être un polymère solubilisé ou dispersé sous forme de particules solides dans une phase aqueuse de la composition ou bien encore solubilisé ou dispersé sous forme de particules solides dans une phase grasse liquide de la composition. La composition peut comprendre un mélange de ces polymères. Lorsque  
20 le polymère filmogène additionnel se présente sous forme de particules solides, ces particules peuvent présenter une taille moyenne de particules allant de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

Le polymère filmogène additionnel peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 20 % en poids, et mieux de 1 % à 10 % en poids.

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.  
30

On utilise de préférence un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe, c'est-à-dire un polymère dont le film a une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1 % en poids.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats). Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères (métha)acryliques sous forme acide, ester ou amide.

10

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

20

Il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

30

On peut utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane diméthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ<sup>®</sup> par la société Eastman Chemical Products.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères celluloseux, et leurs mélanges.

Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène additionnel peut être présent sous la forme de particules en dispersion aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations NEOCRYL XK-90<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1070<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1090<sup>®</sup>, NEOCRYL BT-62<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1079<sup>®</sup>, NEOCRYL A-523<sup>®</sup> par la société AVECIA-NEORÉSINS, DOW LATEX 432<sup>®</sup> par la société DOW CHEMICAL, DAITOSOL 5000 AD<sup>®</sup> par la société DAITO KASEY KOGYO; ou ben encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations NEOREZ R-981<sup>®</sup>, NEOREZ R-974<sup>®</sup> par la société AVECIA-NEORESINS, les AVALURE UR-405<sup>®</sup>, AVALURE UR-410<sup>®</sup>, AVALURE UR-425<sup>®</sup>, AVALURE UR-450<sup>®</sup>, SANCURE 875<sup>®</sup>, SANCURE 861<sup>®</sup>, SANCURE 878<sup>®</sup>, SANCURE 2060<sup>®</sup> par la société GOODRICH, IMPRANIL 85<sup>®</sup> par la société BAYER, AQUAMERE H-1511<sup>®</sup> par la société HYDROMER.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut également utiliser les dispersions de polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyuréées, les polyesterers, les polyestereramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

Selon une deuxième variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène additionnel peut être un polymère hydrosoluble et est donc présent dans une phase aqueuse de la composition sous forme solubilisée. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

- les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ;
- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
  - . les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
  - . les alginates et les carraghénanes ;
  - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
  - . la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
  - . l'acide désoxyribonucléique ;
  - . les mucopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être présent dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment. Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit  $10^5$  Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

- 30 De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

Selon un troisième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène additionnel peut être présent sous forme de particules, stabilisées en surface, dispersées dans une phase grasse liquide.



La dispersion de particules de polymère stabilisées en surface peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747.

Les particules de polymère sont stabilisées en surface grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange.

10 Des dispersions de polymère filmogène dans la phase grasse liquide, en présence d'agent stabilisants, sont notamment décrites dans les documents EP-A-749746, EP-A-923928, EP-A-930060 dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la présente demande.

La taille des particules de polymères en dispersion soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase grasse liquide, peut aller de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

20 Selon un quatrième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène additionnel peut être solubilisé dans une phase grasse liquide, on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble.

30 A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une  $\alpha$ -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui ont pour but qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2262303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

- 10 Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en  $C_2$ - $C_{20}$ , comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en  $C_1$  à  $C_8$  comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en  $C_2$  à  $C_{40}$  et mieux en  $C_3$  à  $C_{20}$ .

- Selon un mode de réalisation préféré de la composition selon l'invention, le polymère filmogène additionnel peut être un polymère apte à former un dépôt, notamment un film, produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum corneum isolé de plus de 1 % à 30°C sous une humidité relative de 40 %, de préférence de plus de 1,2 %, et mieux de plus de 1,5 %. Cette rétraction est mesurée à l'aide d'un extensiomètre, selon la méthode décrite ci-après.
- 20

- La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification pour permettre la filmification à température ambiante des particules multiphasées selon l'invention ou du polymère filmogène additionnel. L'agent auxiliaire peut être un agent de coalescence ou un plastifiant connu de l'homme du métier. Un plastifiant est généralement un composé organique qui reste dans la composition lors de la formation du film. Un agent de coalescence est généralement un composé organique volatil qui s'évapore
- 30 lors de la formation du film.

La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTTMER », volume 22, p.333-432,

3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C16-C30 neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'émulsion d'huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

La composition peut également comprendre au moins une matière colorante comme les composés pulvérulents, par exemple à raison de 0,01 % à 25 % du poids total de la composition. Les composés pulvérulents peuvent être choisis parmi les pigments et/ou les nacres habituellement utilisés dans les mascaras.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre des charges qui peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques. Comme charge, on peut notamment utiliser :

- le talc qui est un silicate de magnésium hydraté utilisé sous forme de particules généralement inférieures à 40 microns,
- les micas qui sont des aluminosilicates de compositions variées se présentant sous la forme d'écailles ayant des dimensions de 2 à 200 microns, de préférence de 5 à 70 microns et une épaisseur comprise entre 0,1 à 5 microns, de préférence de 0,2 à 3 microns, ces micas pouvant être d'origine naturelle telle que la muscovite la margarite, la roscoelithe, la lipidolithe, la biotite ou d'origine synthétique,
- 10 - l'amidon en particulier l'amidon de riz,
- le kaolin qui est un silicate d'aluminium hydraté qui se présente sous la forme de particules de forme isotrope ayant des dimensions généralement inférieures à 30 microns,
- les oxydes de zinc et de titane généralement utilisés sous la forme de particules ayant des dimensions ne dépassant pas quelques microns,
- le carbonate de calcium, le carbonate ou l'hydrocarbonate de magnésium,
- la cellulose microcristalline,
- la silice,
- les poudres de polymères synthétiques tels que le polyéthylène, les polyesters
- 20 (l'isophthalate ou le téréphthalate de polyéthylène), les polyamides tels que ceux vendus sous la dénomination commerciale de "Nylon" ou de "Téflon" et les poudres de silicone.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les épaississants, les vitamines, les protéines, les céramides, les agents de cohésion, les agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique, les émollients, les conservateurs, les filtres solaires, les antioxydants.

- La composition selon l'invention peut se présenter sous forme d'une émulsion cire-dans-eau, eau-dans-cire, huile-dans-eau, eau-dans-huile, ou bien encore être une composition anhydre.
- 30

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être préparée selon les méthodes usuelles des domaines considérés.

L'invention est illustrée plus en détail dans l'exemple suivant.

**Méthode de mesure de la masse volumique de particules solides :**

- 10 La masse volumique apparente de particules solides est mesurée à l'aide d'un pycnomètre Gay-Lussac.

On utilise une balance de précision (précision de 1 mg) et les mesures sont effectuées dans une enceinte thermostatée à 25 °C ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ). On utilise également deux liquides de référence ayant une masse volumique  $M_v$  qui sont l'eau déminéralisée ( $M_v = 1000 \text{ kg/m}^3$ ) et l'heptane ( $M_v = 683.7 \text{ kg/m}^3$ ). On effectue la mesure de la masse volumique des particules solides avec chaque liquide de référence.

- 20 On place le pycnomètre et les produits utilisés pour effectuer la mesure à la température de 25°C. Les masses citées ci-après sont exprimées en kilogrammes.

On mesure la masse  $M_0$  du pycnomètre, puis on remplit complètement le pycnomètre du liquide de référence employé, en évitant l'introduction de bulle d'air.

On mesure la masse  $M_1$  du pycnomètre rempli.

- 30 Puis on prépare un mélange de masse  $M_2$  du matériau dont on veut mesurer sa masse volumique  $M_{v2}$  avec une masse  $M_3$  de liquide de référence. On agite le mélange puis juste à la fin de l'agitation, on remplit le pycnomètre avec ce mélange et on mesure la masse  $M_4$  du pycnomètre rempli. On détermine ainsi la masse  $M_4 - M_0$  du mélange présent dans le pycnomètre.

Le pycnomètre ayant un volume de remplissage constant, on peut donc établir la relation suivante :  $(M_1 - M_0) / M_v = (M_2 / M_{v2} + M_3 / M_v) \times (M_4 - M_0) / (M_2 + M_3)$

Cette relation permet de calculer la valeur de la masse volumique  $M_{v2}$  des particules solides, exprimée en  $\text{kg/m}^3$ . On détermine ainsi pour chacun des liquides de référence une valeur de la masse volumique des particules solides. Selon l'invention, la valeur la

plus élevée (parmi la masse volumique mesurée avec l'eau distillée et la masse volumique mesurée avec l'heptane) est retenue comme valeur de la masse volumique pour la détermination de la fraction volumique des particules solides.

#### **Méthode de mesure de rétraction d'un polymère :**

10 Le principe consiste à mesurer avant traitement et après traitement la longueur d'une éprouvette de stratum cornéum isolé et de déterminer le pourcentage de rétraction de l'éprouvette.

On utilise des éprouvettes de 1 cm X 0,4 cm de stratum cornéum d'épaisseur allant de 10 à 20  $\mu$ m disposées sur l'extensiomètre MTT 610 commercialisé par la société DIASTRON.

L'éprouvette est placée entre 2 mâchoires puis laissée pendant 12 heures dans une atmosphère à 30 °C et 40 % d'humidité relative.

20 On tracte à la vitesse de 2 mm/minute l'éprouvette d'une longueur comprise entre 5 et 10 % de la longueur initiale pour déterminer la longueur  $l_1$  à partir de laquelle l'éprouvette commence à exercer une force sur les mâchoires et détectée par l'appareil.

On détend ensuite l'éprouvette puis on applique sur le stratum cornéum 2 mg d'une composition aqueuse à 7 % en poids de polymère. Après évaporation totale de la composition, on tracte l'éprouvette dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour déterminer également la longueur  $l_2$  pour l'éprouvette traitée.

Le pourcentage de rétraction est déterminé par le rapport :  $100 \times (l_2 - l_1)/l_1$ .

#### **Exemple 1 :**

a) On prépare une dispersion aqueuse de nanocomposite (particules multiphasées) comprenant 45 % en poids de silice et greffé d'un copolymère acrylate de n-butyle/4-vinylpyrrolidone (79/21 mole/mole), conformément au nanocomposite décrit dans l'article "Synthesis and characterization of novel film-forming vinyl polymer/silica colloidal nanocomposites", J. I. Amalvy, Langmuir, vol 17, n°16, 2001, correspondant à la référence

JA26 du tableau 2, page 4773. On utilise une dispersion contenant un extrait sec en particules de 35 % en poids.

b) On prépare un mascara A ayant la composition suivante:

	- Cire de carnauba	20	g
	- Stéarate de glycéryle polyoxyéthyléné (30 OE) (Tagat S de la société GOLDSCHMIDT)	8	g
	- Oxyde de fer noir	5	g
10	- Dispersion aqueuse de nanocomposite selon a)	10	g MA
	- Propylène glycol	5	g
	- Hydroxyéthylcellulose	2,5	g
	- Conservateurs	qs	
	- Eau	qsp	100 g

MA signifie en matière active

c) On prépare un mascara témoin B (hors invention) sans nanocomposite ayant la composition suivante :

20	-		
	- Cire de carnauba	20	g
	- Stéarate de glycéryle polyoxyéthyléné (30 OE) (Tagat S de la société GOLDSCHMIDT)	8	g
	- Oxyde de fer noir	5	g
	- Propylène glycol	5	g
	- Hydroxyéthylcellulose	2,5	g
	- Conservateurs	qs	
	- Eau	qsp	100 g

30 Après dépôt sur les cils et séchage, le mascara A comprenant une dispersion de particules multiphasées selon l'invention, recourbe plus les cils que le mascara B.

## REVENDICATIONS

1. Composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant une dispersion de particules multiphasées, dans un milieu cosmétiquement acceptable, les particules multiphasées comprenant au moins une phase souple au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple ayant au moins une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C et au moins une phase rigide au moins en partie interne qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé présentant une transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 40°C, le polymère souple étant  
10 fixé au moins partiellement par greffage chimique sur ladite phase rigide.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère souple a une température de transition vitreuse allant de - 120 °C à 60 °C.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2 , caractérisée par le fait que le polymère souple a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 45°C.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère souple a une température de transition vitreuse allant de - 120 °C  
20 à 45 °C.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère souple a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 30°C.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère souple a une température de transition vitreuse allant de - 120 °C à 30 °C.
- 30 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère souple est choisi parmi les polyacryliques, les polyméthacryliques, les polyamides, les polyuréthanes, les polyoléfines, les polyester, les polyvinyléthers, les polyvinylthioéthers, les polyoxydes, les polysiloxanes, et leurs associations.



8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère souple est choisi parmi les poly(méth)acryliques, les polyuréthanes, les polyoléfines, les polysiloxanes.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé de la phase rigide présente une transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à ou égal à 60 °C, et de préférence supérieure ou égal à 80 °C.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé a des parties cristallines comportant des groupements réactifs aptes à former une liaison covalente avec le polymère souple de la phase souple des particules.
11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les groupements réactifs sont choisis parmi les groupements -COOH, -OH, -SH, amines, les doubles liaisons éthyléniques.
- 20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé est une cire.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé est un polymère cristallin ou un polymère semi-cristallin.
- 30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et 13, caractérisée par le fait que le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé est un polymère cristallin ou un polymère semi-cristallin choisi parmi les polyoléfines, les polyvinyls, les polyvinylidènes, les poly(méth)acryliques, les alcools polyvinyliques, les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyoxydes, les polysulfides, les polysulfones, et leurs associations.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé est un matériau organique ayant une dureté supérieure à 6,5 MPa, de préférence supérieure à 6,5 MPa et inférieure ou égale à 20 MPa.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé est choisi parmi la silice, le dioxyde de titane, l'alumine, le talc, le mica, le kaolin, le nitrure de bore, les carbonates, l'hydroxyapatite, et leurs mélanges.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et 16, caractérisée par le fait que le matériau cristallin ou semi-cristallin fonctionnalisé est un matériau minéral ayant une dureté VICKERS supérieure ou égal à 10, et de préférence allant de 10 à 7500.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le greffage chimique est formé par liaison covalente de la phase rigide et de la phase souple des particules.
19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le matériau cristallin ou semi-cristallin comporte des groupements réactifs aptes à former la liaison covalente avec le polymère souple, le greffage chimique se faisant par réaction des groupements réactifs du matériau cristallin ou semi-cristallin de la phase rigide avec au moins un monomère du polymère souple.
20. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère souple est un polycondensat et que les groupements réactifs du matériau cristallin ou semi-cristallin sont choisis parmi les groupements -OH, -SH, -COOH, -NH<sub>2</sub>.
21. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que le polymère souple est un polymère radicalaire et que les groupements réactifs du matériau cristallin ou semi-cristallin compatibles avec la polymérisation radicalaire sont choisis parmi les groupements comportant une insaturation éthylénique ou les groupes -OH sous forme de groupe radicalaire -OH°.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules multiphasées sont filmogènes.

23. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les particules multiphasées ont une température minimale de filmification inférieure ou égale à 30°C, de préférence allant de - 120 °C à 30 °C.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules multiphasées sont aptes à adhérer sur les matières kératiniques, notamment sur les cils.

10 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules multiphasées ont une taille allant de 1 nm à 10 µm, de préférence allant de 10 nm à 1 µm.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase souple est présente dans les particules multiphasées en une teneur allant de 10 % à 90 % en volume, par rapport au volume total de la particule, notamment allant de 25 % à 90 % en volume.

20 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules multiphasées sont dispersées dans un milieu aqueux.

28. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le milieu aqueux comprend de l'eau et éventuellement un solvant miscible à l'eau

29. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le solvant miscible à l'eau est choisi parmi les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, et leurs mélanges.

30 30. Composition selon la revendication 28 ou 29, caractérisée par le fait que l'eau, et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau, est présente en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 80 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 60 % en poids.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait que les particules sont dispersées dans un milieu non aqueux.

32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que le milieu non aqueux comprend une huile volatile ou un solvant organique volatile.
33. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile volatile est choisie parmi l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane.
- 10 34. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 33, caractérisée par le fait que l'huile ou le solvant organique volatile est présent en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 1 % à 65 % en poids.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile non volatile.
- 20 36. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile non volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 0,1 % à 20 % en poids.
37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules multiphasées sont présentes en une teneur allant de 0,1 % à 70 % en poids de matières sèches de particules, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 55 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 40 % en poids.
- 30 38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend des particules solides additionnelles choisies parmi :
- des premières particules solides additionnelles comprenant un premier matériau cristallin ou semi-cristallin solide à 25 °C présentant une température de transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 100 °C ;
  - des deuxièmes particules solides additionnelles comprenant un matériau amorphe ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60 °C ;

- des troisièmes particules solides additionnelles comprenant une cire ayant une dureté allant de 6,5 MPa à 20 MPa.

39. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait qu'elle comprend des premières particules solides additionnelles comprenant un premier matériau, cristallin ou semi-cristallin solide à 25 °C présentant une température de transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 100 °C, de préférence supérieure à 120 °C, et mieux supérieure à 150 °C.

10 40. Composition selon la revendication 38 ou 39, caractérisée par le fait que le premier matériau cristallin ou semi-cristallin présente une dureté Vickers supérieure ou égale à 10, notamment allant de 10 à 7500, de préférence supérieure ou égale à 200, notamment allant de 200 à 7500, et préférentiellement supérieure ou égale à 400, notamment allant de 400 à 7500.

41. Composition selon l'une quelconque des revendications 38 à 40, caractérisée par le fait que le premier matériau cristallin ou semi-cristallin est choisi dans le groupe formé par la silice, le verre, le diamant, le cuivre, le nitrure de bore, les céramiques, les oxydes métalliques, l'alumine, et leurs mélanges.

20

42. Composition selon l'une quelconque des revendications 38 à 41, caractérisée par le fait que les premières particules solides additionnelles ont une taille moyenne allant de 5 nm à 50 µm, et de préférence allant de 20 nm à 50 µm.

43. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait qu'elle comprend des deuxièmes particules solides additionnelles comprenant un matériau amorphe ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60 °C, de préférence supérieure ou égale à 80 °C, et préférentiellement supérieure ou égale à 100 °C.

30 44. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le matériau amorphe est un polymère.

45. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère est choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les polymères acryliques, les polymères d'acrylamide, les polymères de (méth)acrylonitrile, les poly-

carbonates, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polysulfones, les polysulfonamides, les carbohydrates.

46. Composition selon l'une quelconque des revendications 43 à 45, caractérisée par le fait que les deuxièmes particules solides additionnelles ont une taille moyenne allant de 10 nm à 50 µm, et de préférence allant de 20 nm à 1 µm.

47. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait qu'elle comprend des troisièmes particules solides additionnelles, comprenant une cire ayant une dureté allant de 6,5 MPa à 20 MPa, et de préférence allant de 9,5 MPa à 15 MPa.

48. Composition selon la revendication 47, caractérisée par le fait que la cire est choisie dans le groupe formé par la cire de Candellila, la cire de jojoba hydrogénée, la cire de sumac, la cérésine, le stéarate d'octacosanyle, le stéarate de tétracontanyle, la cire de Shellac, le fumarate de béhényle, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), le tétrastéabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), les ozokerites, la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique, les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique.

49. Composition selon l'une quelconque des revendications 38 à 48, caractérisée par le fait qu'elle comprend des particules auxiliaires différentes de la phase rigide des particules multiphasées et des particules solides additionnelles, les particules auxiliaires n'étant pas apte à coalescer à une température inférieure à 40 °C.

50. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend une fraction volatile, une fraction non volatile comprenant des particules solides choisies parmi les particules multiphasées, les particules solides additionnelles et les particules solides auxiliaires, les particules solides étant présentes en une teneur telle que la fraction volumique desdites particules solides est supérieure ou égale à 50 % du volume total de la fraction non volatile de la composition, notamment allant de 50 % à 99 %, de préférence supérieure ou égale à 60 %, notamment allant de 60 % à 99 %, et de façon plus préférée est supérieur ou égale à 70%, notamment allant de 70 % à 95 %.

51. Composition selon l'une quelconque des revendications 38 à 50, caractérisée par le fait que la composition comprend une fraction volatile, une fraction non volatile compre-

nant des particules solides choisies parmi les particules multiphasées, les particules solides additionnelles et les particules solides auxiliaires, et les phases rigides des particules multiphasées et les premières particules solides additionnelles sont présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des phases rigides des particules multiphasées et des premières particules additionnelles est comprise entre 10 % et 90 % du volume total de la fraction de particules solides.

- 10 52. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend une fraction volatile et une fraction non volatile comprenant les particules multiphasées, les phases rigides des particules multiphasées étant présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des phases rigides des particules multiphasées est comprise entre 0,55 % et 99 % du volume total de la fraction non volatile de la composition, de préférence comprise entre 1 % et 95 %, et de façon encore plus préférée comprise entre 10 % et 70 %.

53. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'elle comprend une cire additionnelle différente de la cire des troisièmes particules solides additionnelles telle que définie à la revendication 44.

- 20 54. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'elle comprend un polymère filmogène additionnel.

55. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère filmogène additionnel est un polymère apte à former un dépôt, notamment un film, produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum corneum isolé de plus de 1 % à 30°C sous une humidité relative de 40 %, de préférence de plus de 1,2 %, et mieux de plus de 1,5 %.

- 30 56. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'elle comprend un tensioactif émulsionnant.

57. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'elle se présente sous la d'une émulsion cire-dans-eau, eau-dans-cire, huile-dans-eau, eau-dans-huile, de composition anhydre.

58. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un additif choisi dans le groupe formé par les pigments, les nacres, les charges, les agents plastifiants, les agents de coalescence, les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les huiles, les épaississants, les protéines, les céramides, les plastifiants, les agents de cohésion, les agents alcalinisants ou acidifiants, les charges, les pigments, les émoullients, les conservateurs.
- 10 59. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est un mascara.
60. Procédé de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
61. Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 59 pour recourber les cils.
- 20 62. Utilisation, dans une composition de mascara, d'une dispersion de particules multiphasées comprenant au moins une phase souple au moins en partie interne comportant au moins un polymère souple ayant au moins une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C, et au moins une phase rigide au moins en partie externe, la phase rigide étant un matériau amorphe ayant au moins une température de transition vitreuse supérieure à 60°C, le polymère souple étant fixé au moins partiellement par greffage chimique sur la phase rigide, les particules multiphasées étant dispersées dans un milieu cosmétiquement acceptable, pour recourber les cils.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02540

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 342 (C-0966), 24 July 1992 (1992-07-24) & JP 04 103510 A (KAO CORP), 6 April 1992 (1992-04-06) abstract	
A	EP 1 082 953 A (OREAL) 14 March 2001 (2001-03-14)	
A	EP 1 064 919 A (OREAL) 3 January 2001 (2001-01-03)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2002

Date of mailing of the international search report

26/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02540

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04103510	A	06-04-1992	JP 2857238 B2	17-02-1999
EP 1082953	A	14-03-2001	FR 2798061 A1	09-03-2001
			EP 1082953 A1	14-03-2001
			JP 2001089325 A	03-04-2001
EP 1064919	A	03-01-2001	FR 2795635 A1	05-01-2001
			BR 0006902 A	12-06-2001
			CA 2340079 A1	11-01-2001
			CN 1321078 T	07-11-2001
			EP 1064919 A1	03-01-2001
			WO 0101935 A1	11-01-2001
			JP 2001055310 A	27-02-2001

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7 A61K7/032

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 342 (C-0966), 24 juillet 1992 (1992-07-24) & JP 04 103510 A (KAO CORP), 6 avril 1992 (1992-04-06) abrégé	
A	EP 1 082 953 A (OREAL) 14 mars 2001 (2001-03-14)	
A	EP 1 064 919 A (OREAL) 3 janvier 2001 (2001-01-03)	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 novembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/11/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decorte, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deposition internationale No

PCT/FR 02/02540

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 04103510 A	06-04-1992	JP 2857238 B2	17-02-1999
EP 1082953 A	14-03-2001	FR 2798061 A1	09-03-2001
		EP 1082953 A1	14-03-2001
		JP 2001089325 A	03-04-2001
EP 1064919 A	03-01-2001	FR 2795635 A1	05-01-2001
		BR 0006902 A	12-06-2001
		CA 2340079 A1	11-01-2001
		CN 1321078 T	07-11-2001
		EP 1064919 A1	03-01-2001
		WO 0101935 A1	11-01-2001
		JP 2001055310 A	27-02-2001